

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ДИоксиДА УГЛероДА НА ХРОМОксиДНОМ
КАТАЛИЗАТОРЕ ПО НЕСТАЦИОНАРНЫМ КОНЦЕНТРАЦИЯМ****Н.И. Кольцов, В.Х. Федотов**

Николай Иванович Кольцов*, Владислав Харитонович Федотов
Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский пр., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015
E-mail: koltsovni@mail.ru*, fvh@inbox.ru

Исследование закономерностей осуществления химических процессов не только вблизи, но и вдали от стационарного состояния, несет дополнительную информацию об их механизмах. В данной статье приведен новый метод оценки констант скоростей процессов адсорбции-десорбции по экспериментально измеренным значениям нестационарных концентраций адсорбирующегося вещества, основанный на расчете мгновенных скоростей процесса адсорбции (или десорбции). Этот метод позволяет связать неизвестные кинетические параметры адсорбции (десорбции) вещества на поверхности катализатора для различных наиболее вероятных предполагаемых механизмов их протекания с расчетными значениями мгновенных скоростей процессов адсорбции-десорбции. Как следствие, метод позволяет решать два типа обратных задач химической кинетики: рассчитывать точечные и интервальные значения констант скоростей адсорбции и десорбции; определять наиболее вероятный механизм из нескольких предполагаемых механизмов осуществления этих процессов. С использованием этого метода по нестационарным экспериментальным данным об адсорбции определены точечные и интервальные значения констант скоростей адсорбции и десорбции диоксида углерода в предположении его адсорбции на хромоксидном нанесенном катализаторе по трем предполагаемым механизмам: линейному, бимолекулярному и диссоциативному. По результатам расчетов восстановлены соответствующие нестационарные зависимости адсорбции диоксида углерода, которые сопоставлены с экспериментальными данными. Полученные результаты подтверждают, что ранее установленный диссоциативный механизм адсорбции диоксида углерода на хромоксидном катализаторе является наиболее вероятным. Разработанный простой метод не требует применения сложных оптимизационных вычислений и может быть использован при решении обратной задачи химической кинетики, связанной с определением механизмов и оценкой значений констант скоростей адсорбции и десорбции веществ на различных катализаторах.

Ключевые слова: адсорбция, десорбция, диоксид углерода, нестационарные концентрации, хромоксидный катализатор

**STUDY OF CARBON DIOXIDE ADSORPTION ON CHROMOXIDE CATALYST
ON NON-STATIONARY CONCENTRATIONS****N.I. Kol'tsov, V.Kh. Fedotov**

Nikolay I. Kol'tsov *, Vladislav Kh. Fedotov
Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia
E-mail: koltsovni@mail.ru *, fvh@inbox.ru

Investigation of the regularities of chemical processes, not only near but also far from the stationary state, gives additional information on their mechanisms. In this paper, we present a new method for estimating rate constants of adsorption-desorption processes from the experimentally measured values of the nonstationary concentrations of an adsorbed substance, based on calculating the instantaneous rates of the adsorption (or desorption) process. This method allows to connect unknown kinetic parameters of adsorption (desorption) of a substance on the catalyst surface for various most probable assumed mechanisms with the calculated values of the instantaneous rates of adsorption-desorption processes. As a consequence, the method makes it possible to solve two types of inverse problems of chemical kinetics: calculate point and interval values of rates constants of adsorption and desorption; determine the most likely mechanism from several proposed mechanisms of implementation of these processes. Using this method, point and interval values of the rates constants of adsorption and desorption of carbon dioxide were determined on the base of nonstationary experimental data on adsorption on the assumption of carbon dioxide adsorption on a chromoxide catalyst to three proposed mechanisms: linear, bimolecular and dissociative. Based on the results of calculations, the corresponding non-stationary dependences of carbon dioxide adsorption were restored, which were compared with the experimental data. The obtained results confirm that the previously established dissociative mechanism of adsorption of carbon dioxide on the chromoxide catalyst is the most probable. The developed simple method does not require the use of complex optimization calculations and can be used to solve the inverse problem of chemical kinetics associated with the determination of mechanisms and the estimation of the rates constants of adsorption and desorption of substances on various catalysts.

Keywords: adsorption, desorption, carbon dioxide, nonstationary concentrations, chromium oxide catalyst

Для цитирования:

Кольцов Н.И., Федотов В.Х. Исследование адсорбции диоксида углерода на хромоксидном катализаторе по нестационарным концентрациям. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 37–43

For citation:

Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh. Study of carbon dioxide adsorption on chromoxide catalyst on non-stationary concentrations. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 7. P. 37–43

ВВЕДЕНИЕ

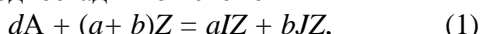
Нестационарные эксперименты по сравнению со стационарными позволяют получить более полную информацию о механизме и кинетике реакций для решения обратной задачи химической кинетики [1-8]. Любая каталитическая реакция протекает через стадии адсорбции веществ на поверхности катализатора. Основными характеристиками этих стадий являются их вид (тип адсорбции) и значения констант скоростей адсорбции. В работах [9, 10] эти характеристики исследованы для процессов адсорбции-десорбции диоксида углерода на хром- и галлийоксидных катализаторах по нестационарным экспериментальным данным с учетом различных времен релаксации. Так, в работе [9] разработан метод точечной оценки констант скоростей адсорбции-десорбции диоксида углерода по линейным временам релаксации [3, 5, 6] на основе экспериментальных данных только вблизи стационарного состояния. В работе [10] с использованием нелинейных времен релаксации [2, 5, 7], определенным по экспериментальным

данным вблизи и вдали от стационарного состояния, рассчитаны не только точечные, но и интервальные оценки констант скоростей адсорбции-десорбции диоксида углерода. На основе полученных в [9, 10] оценок констант скоростей сделан вывод, что адсорбция диоксида углерода наиболее вероятно протекает по диссоциативному механизму. Недостатками релаксационных методов, разработанных в работах [9, 10], является необходимость решения сложных нелинейных систем уравнений и проблемы неоднозначности и точности решений. В связи с этим, целью данной работы является разработка более простого, свободного от этих недостатков, метода решения двух типов описанных выше обратных задач: расчета точечных и интервальных значений констант скоростей адсорбции-десорбции веществ на катализаторах и определения наиболее вероятного из нескольких предполагаемых механизмов осуществления этих процессов. Этот метод основан на расчете мгновенных скоростей адсорбции-десорбции по экспериментально измеренным значениям нестационарных концентраций и последующем решении линейных систем

уравнений, которые, в общем случае, однозначны и точны. С использованием этого метода определены точечные и интервальные значения констант скоростей адсорбции и десорбции диоксида углерода в предположении его адсорбции на хромоксидном нанесенном катализаторе по трем предполагаемым механизмам: линейному, бимолекулярному и диссоциативному, которые являются одними из стадий в реакциях дегидрирования низших парафинов в присутствии CO_2 на этих катализаторах [11-20].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим адсорбцию вещества А, протекающую по одностадийной схеме



где Z – свободные активные центры катализатора; IZ и JZ – адсорбированные формы вещества А на поверхности катализатора; a, b, d – стехиометрические коэффициенты ($a+b \geq d > 0$). Значения $a = 1, b = 0, d = 1$ описывают линейный, $a = 1, b = 1, d = 1$ – диссоциативный и $a = 2, b = 0, d = 2$ – бимолекулярный механизмы адсорбции. В стадии (1) участвуют только два независимых реагента – основное вещество и одно (любое из трех) промежуточное вещество. Динамика этой реакции в изотермическом безградиентном реакторе описывается системой дифференциальных уравнений

$$x'(t) = a(r_1 - r_2), \quad (2)$$

$$C'(t) = d(r_2 - r_1)L/N + (C_0V_0 - CV)/N, \quad (3)$$

где $r_1 = k_1 C^d z^{a+b}$ и $r_2 = k_2 x^a y^b$ – скорости адсорбции и десорбции (с^{-1}); k_1 и k_2 – константы скоростей адсорбции и десорбции (с^{-1}); $x, y = bx/a$ и $z = 1 - x - y$ – доли покрытия поверхности катализатора веществами IZ, JZ и свободными центрами Z ; C_0 и C – концентрации А на входе и выходе из реактора (мол. доли); t – время (с); L – число центров на поверхности катализатора; N – число молекул в газовом объеме реактора; V, V_0 – скорость газового потока на входе и выходе из реактора (молек/с). Начальные условия (н.у.) для экспериментов по адсорбции имеют вид

$$x(0) = 0, C(0) = 0. \quad (4)$$

Для оценки констант скоростей стадии (1) используем мгновенную скорость реакции v , которую приближенно можно рассчитать по изменениям концентрации основного вещества для любого момента времени t_n (кроме t_0):

$$C_n'(t_n) \approx v_n(t_n) = (C_n - C_{n-1})/\Delta t, n = 1, 2, 3, \dots, \quad (5)$$

где $C_n = C(t_n)$ и $C_{n-1} = C(t_{n-1})$ – концентрации основного вещества в данный t_n и предыдущий t_{n-1} моменты времени; $\Delta t = t_n - t_{n-1}$ – такт дискретности измерений. С учетом этого уравнения (2)-(3) примут вид

$$x'_n = a(r_{1n} - r_{2n}), n = 1, 2, 3, \dots, \quad (6)$$

$$v_n(k_1, k_2, x_n, C_n) = d(r_{2n} - r_{1n})L/N + (C_0V_0 - C_nV)/N, \quad (7)$$

где $r_{1n} = k_1 C_n^d z_n^{a+b}$ и $r_{2n} = k_2 x_n^a y_n^b$, $y_n = bx_n/a$ и $z_n = 1 - x_n - y_n$. Эти уравнения связывают все параметры реакции (1), включая неизвестные константы скоростей адсорбции и десорбции, со скоростями изменения концентраций основных и промежуточных веществ. В общем случае, для определения констант скоростей стадии (1) из системы (6)-(7) следует исключить концентрации промежуточных веществ. Для этого, согласно [8], используем нестационарный закон сохранения

$$dLx' + aNC' = a(C_0V_0 - CV), \quad (8)$$

который следует из уравнений (2)-(3) и не зависит явным образом от констант скоростей адсорбции и десорбции. Заменим в (8) производные конечными разностями $x_n' \approx (x_n - x_{n-1})/\Delta t$ и получим итерационное соотношение

$$x_n^* \approx x_n = x_{n-1} + [a(C_0V_0 - C_nV) - aNv_n]\Delta t / (dL), \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (9)$$

которое позволяет на основе известных начальных значений концентрации промежуточного вещества $x_0 = x(0)$ и измеренных значений концентрации основного вещества C_n рассчитать неизвестные концентрации промежуточного вещества x_n^* в любой момент времени даже при неизвестных величинах констант скоростей стадий. Это дает возможность исключить уравнение (6) из (6)-(7) и получить систему линейных уравнений для определения констант скоростей стадий реакции (1), справедливую для любого момента времени

$$f_n(k_1, k_2) \equiv d(k_2 x_n^{*a} y_n^{*b} - k_1 C_n^d z_n^{*a+b})L/N + (C_0V_0 - C_nV)/N = v_n, n = 1, 2, 3, \dots, \quad (10)$$

где $y_n^* = bx_n^*/a$ и $z_n^* = 1 - x_n^* - y_n^*$. Выберем два различных момента времени t_1 и t_2 в нестационарном эксперименте с соответствующими им концентрациями C_1, x_1^* и C_2, x_2^* . Подставляя эти значения в (10), получим два линейных уравнения для определения неизвестных констант скоростей адсорбции и десорбции реакции (1):

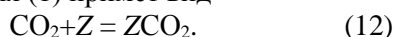
$$f_1(k_1, k_2) = v_1, \quad f_2(k_1, k_2) = v_2. \quad (11)$$

В общем случае система (11) может иметь положительные и отрицательные решения или не иметь решений, из которых физически возможными являются только положительные решения. Варьируя моменты времени, получим набор пар значений констант скоростей адсорбции и десорбции, с использованием которых модель (2)-(3) описывает нестационарные экспериментальные данные с соответствующей величиной среднеквадратичной ошибки R .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуем процесс адсорбции диоксида углерода на хромоксидном нанесенном катализаторе ($1,0\% \text{CrO}_x/\text{SiO}_2$) при $T = 600^\circ \text{C}$. Этот процесс является одной из стадий в реакциях дегидрирования низших парафинов в присутствии CO_2 на данном катализаторе [18]. Согласно [9], катализатор обладает следующими характеристиками: $L = 13,60 \cdot 10^{19}$ атомов, $V = 2,98 \cdot 10^{19}$ молекул/с, $N = 11,02 \cdot 10^{19}$ молекул. Адсорбция диоксида углерода на этом катализаторе может протекать по одному из трех наиболее вероятных механизмов [9]: линейному, бимолекулярному и диссоциативному. Проведем анализ каждого из этих механизмов описанным выше методом.

Линейная адсорбция. В этом случае $a = 1$, $b = 0$, $d = 1$ и реакция (1) примет вид



Для (12) уравнения (2)-(3) запишутся

$$x' = k_1 C_z - k_2 x, \quad C' = (k_2 x - k_1 C_z) L / N + (C_0 V_0 - C V) / N, \\ z \equiv 1 - x. \quad (13)$$

Таблица 1

Расчеты констант скоростей линейной адсорбции CO_2
Table 1. Calculations of rates constants of linear CO_2 adsorption

t_1, c	t_2, c	k_1, c^{-1}	k_2, c^{-1}	Ошибка R, %
<3	<4	-	-	-
3,2	4,0	0,0707	0,0211	21,34
3,6	4,0	0,0815	0,0212	21,20
3,9	4,1	0,0974	0,0213	22,02
4,0	4,2	0,1088	0,0214	20,92
4,1	4,3	0,1244	0,0215	20,82
4,2	4,3	0,1348	0,0216	20,77
4,2	4,4	0,1470	0,0217	20,72
4,3	4,4	0,1627	0,0218	20,68
4,2-8,8	4,4-9,8	-	-	-
8,9	9,9	0,0113	0,3404	23,28
9,0	9,9	0,0479	0,3666	22,21
9,0	10,0	0,0261	0,3527	22,82
9,1	10,0	0,0671	0,3822	21,76
9,2	10,0	0,1197	0,4201	20,73
9,3	10,0	0,1900	0,4707	19,73
9,4	10,0	0,2888	0,5419	18,74
9,5	10,0	0,4383	0,6495	17,77
9,6	10,0	0,6917	0,8320	16,83
9,7	10,0	1,2167	1,2101	15,93
9,8	10,0	2,9613	2,4664	15,08
9,8	9,9	6,3765	4,8950	14,71
>9,8	>10,0	-	-	-

Примечание: Прочерки означают отсутствие физических решений. Жирным шрифтом выделены значения констант скоростей с минимальной среднеквадратичной ошибкой R
Note: dashes mean absence of physical solutions. Bold font mean the values of rate constants with minimal root-square error R.

При этом соотношения (9)-(11) примут вид $x_n^* \approx x_{n-1} + [(C_0 V_0 - C_n V) - N v_n] \Delta t / L, n=1,2,3,\dots, (14)$

$$f_n(k_1, k_2) \equiv [k_2 x_n^* - k_1 C_n (1 - x_n^*)] L / N + (C_0 V_0 - C_n V) / N = v_n, \\ n = 1, 2, 3, \dots, \quad (15)$$

$$f_1(k_1, k_2) = v_1, \quad f_2(k_1, k_2) = v_2. \quad (16)$$

Решения системы (14)-(16) для различных пар моментов времени t_1 и t_2 , взятых из [8], приведены в табл. 1.

Как видно из этой таблицы, физически возможные решения системы (14)-(16) описываются набором пар значений констант в интервалах $k_1 \in [0,0113 \text{ c}^{-1} \div 6,3765 \text{ c}^{-1}]$, $k_2 \in [0,0211 \text{ c}^{-1} \div 4,8950 \text{ c}^{-1}]$. Причем при $k_1 = 6,3765 \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 4,8950 \text{ c}^{-1}$ среднеквадратичная ошибка R минимальна.

Диссоциативная адсорбция описывается схемой (1) при $a = 1$, $b = 1$, $d = 1$ и имеет вид



Для нее уравнения (2)-(3) запишутся

$$x' = k_1 C_z^2 - k_2 x y, \quad C' = (k_2 x y - k_1 C_z^2) L / N + (C_0 V_0 - C V) / N, \\ y = x, \quad z \equiv 1 - 2x. \quad (18)$$

При этом соотношения (9)-(11) примут вид $x_n^* \approx x_{n-1} + [(C_0 V_0 - C_n V) - N v_n] \Delta t / L, n=1,2,3,\dots, (19)$

$$f_n(k_1, k_2) \equiv [k_2 x_n^{*2} - k_1 C_n (1 - 2x_n^*)] L / N + (C_0 V_0 - C_n V) / N = v_n, \\ n = 1, 2, 3, \dots \quad (20)$$

Решения этой системы для различных пар моментов времени приведены в табл. 2.

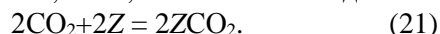
Таблица 2

Расчеты констант скоростей диссоциативной адсорбции CO_2
Table 2. Calculations of rates constants of dissociative CO_2 adsorption

t_1, c	t_2, c	k_1, c^{-1}	k_2, c^{-1}	Ошибка R, %
<3	-	-	-	-
3,2	4,0	18,0346	0,0466	8,52
3,4	4,0	12,0353	0,0431	8,94
3,6	4,0	7,5198	0,0405	9,55
3,8	4,0	4,9499	0,0390	10,22
3,9	4,1	3,4700	3,4700	10,89
4,1	4,3	1,9981	0,0370	12,11
4,2	4,3	1,7803	0,0366	12,43
4,2	4,4	1,5976	0,0364	12,72
4,3	4,4	1,4418	0,0361	13,00
4,2-9,2	4,4-9,8	-	-	-
9,3	10,0	0,7923	0,7307	14,81
9,4	10,0	2,1804	0,7511	12,57
9,5	10,0	4,2066	0,7809	11,45
9,6	10,0	7,5869	0,8306	10,65
9,7	10,0	14,7272	0,9356	9,95
9,8	10,0	41,8850	1,3350	9,23
9,8	9,9	94,8737	2,0450	8,91
9,9	10,0	-	-	-

Из этой таблицы видно, что физически возможные решения описываются набором пар значений констант в интервалах $k_1 \in [0,7923 \text{ с}^{-1} - 94,8737 \text{ с}^{-1}]$, $k_2 \in [0,0361 \text{ с}^{-1} - 2,0450 \text{ с}^{-1}]$.

Бимолекулярная адсорбция описывается схемой (1) при $a = 2$, $b = 0$, $d = 2$ и имеет вид



Для нее уравнения (2)-(3) и соотношения (9)-(11) запишутся

$$x' = 2(k_1 C^2 z^2 - k_2 x^2), \quad C' = (k_2 x^2 - k_1 C^2 z^2) L/N + (C_0 V_0 - C V) / N, \quad z \equiv 1 - x. \quad (22)$$

$$x_n^* \approx x_n = x_{n-1} + [(C_0 V_0 - C_n V) - N v_n] \Delta t / L, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (23)$$

$$f_n(k_1, k_2) \equiv 2[k_2 x_n^{*2} - k_1 C_n^2 (1 - x_n^*)] L/N + (C_0 V_0 - C_n V) / N = v_n, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (24)$$

Решения этой системы для различных пар моментов времени приведены в табл. 3.

Таблица 3

Расчеты констант скоростей диссоциативной адсорбции CO₂

Table 3. Calculations of rates constants of bimolecular CO₂ adsorption

$t_1, \text{ с}$	$t_2, \text{ с}$	$k_1, \text{ с}^{-1}$	$k_2, \text{ с}^{-1}$	Ошибка R, %
<3	-	-	-	-
3,2	4,0	79,3110	0,0231	21,39
3,5	4,0	66,1281	0,0223	21,38
3,8	4,0	64,5942	0,0222	21,38
4,0	4,2	72,8209	0,0227	21,37
4,2	4,3	87,1081	0,0237	21,40
4,2	4,4	94,6826	0,0243	21,40
4,3	4,4	104,2215	0,0251	21,40
4,2-9,2	4,4-9,8	-	-	-
9,3	10,0	0,0410	0,3808	22,34
9,4	10,0	0,1160	0,4197	20,92
9,5	10,0	0,2294	0,4784	19,59
9,6	10,0	0,4213	0,5780	18,29
9,7	10,0	0,8183	0,7839	16,94
9,8	10,0	2,1368	1,4675	15,53
9,8	9,9	4,7152	2,7715	14,88
9,9	10,0	-	-	-

Из этой таблицы видно, что физические решения описываются набором пар значений констант в интервалах $k_1 \in [0,0410 \text{ с}^{-1} - 104,2215 \text{ с}^{-1}]$, $k_2 \in [0,0222 \text{ с}^{-1} - 2,7715 \text{ с}^{-1}]$.

Таблица 4

Оценки констант скоростей адсорбции и десорбции для разных механизмов адсорбции диоксида углерода
Table 4. Estimations of the rates constants of adsorption and desorption for different mechanisms of adsorption of carbon dioxide

Адсорбция	$k_1, \text{ с}^{-1}$	$k_2, \text{ с}^{-1}$	R, %
Линейная	0,0113-6,3765	0,0211-4,8950	14,71-23,28
Диссоциативная	0,7923-4,8737	0,0361-2,0450	8,52-14,81
Бимолекулярная	0,0410-104,2215	0,0222-2,7715	14,88-22,34

В табл. 4 приведены оценки интервалов значений констант k_1 и k_2 и ошибок описания различными механизмами нестационарных экспериментальных данных по адсорбции диоксида углерода, следующие из данных табл. 1-3.

На рисунке приведены экспериментальная и рассчитанные кривые, полученные численным интегрированием моделей (13), (18) и (22) при найденных с минимальными среднеквадратичными ошибками R константами k_1 и k_2 .

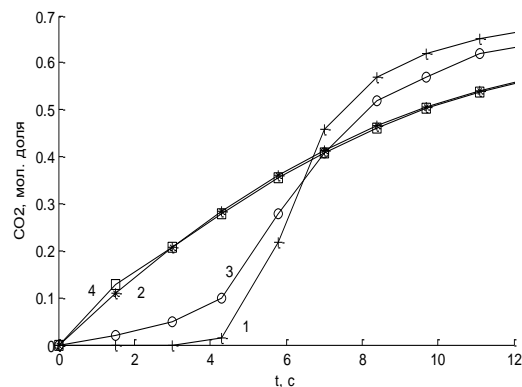


Рис. Экспериментальная (1) и рассчитанные (2-4) зависимости концентрации CO₂ от времени по различным механизмам адсорбции: 2 - линейному ($k_1 = 6,3765 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 4,8950 \text{ с}^{-1}$); 3 - диссоциативному ($k_1 = 18,0346 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,0466 \text{ с}^{-1}$); 4 - бимолекулярному ($k_1 = 4,7152 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 2,7715 \text{ с}^{-1}$)
Fig. Experimental (1) and calculated (2-4) dependences of CO₂ concentration on time by different mechanisms of adsorption: 2 - linear ($k_1 = 6,3765 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 4,8950 \text{ с}^{-1}$); 3 - dissociative ($k_1 = 18,0346 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,0466 \text{ с}^{-1}$); 4 - bimolecular ($k_1 = 4,7152 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 2,7715 \text{ с}^{-1}$)

Из полученных данных следует, что процесс адсорбции диоксида углерода на хромоксидном катализаторе при исследованных условиях протекает по диссоциативному механизму. Этот механизм и найденные интервалы значений констант скоростей адсорбции и десорбции диоксида углерода на хромоксидном нанесенном катализаторе подтверждают результаты [9, 10].

ВЫВОДЫ

В статье разработан новый метод оценки точечных и интервальных значений констант скоростей процессов адсорбции-десорбции, основанный на расчете мгновенных скоростей по значениям нестационарных концентраций вещества для трех различных одностадийных механизмов его адсорбции. Метод применен для процесса адсорбции диоксида углерода на хромоксидном нанесенном катализаторе с определением значений констант скоростей адсорбции, десорбции и установ-

лением наиболее вероятного механизма адсорбции. Преимущество данного метода по сравнению с релаксационными методами, использующими линейные и нелинейные времена релаксации, заключается в простоте его применения и однозначности получаемых оценок, за счет решения систем линейных алгебраических уравнений при расчете констант скоростей адсорбции и десорбции. Практическая значимость метода состоит в том, что он

может быть применен для решения обратной задачи химической кинетики, связанной с определением механизмов и оценкой значений констант скоростей адсорбции-десорбции веществ на различных катализаторах по данным нестационарных экспериментов.

Авторы выражают благодарность Н.А. Гайдай, Ю.А. Агафонову, М.А. Ботавиной, А.Л. Лapidусу за предоставленные экспериментальные данные.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Исмагилова А.С., Спивак С.И.** Обратные задачи химической кинетики, Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing. 2013. 118 с.
2. **Alekseev B.V., Koltsov N.I.** Estimation of nonlinear relaxations of catalytic reactions. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1984. V. 24. N 3-4. P. 309-314.
3. **Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В.** Релаксация, множественность и автоколебания в кинетике каталитических реакций. *Кинетика и катализ.* 1995. Т. 36. № 1. С. 51-59.
4. **Быков В.И., Цыбенкова С.Б.** Нелинейные модели химической кинетики. М.: Красанд. 2011. 400 с.
5. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Оценки нелинейных времен релаксации каталитических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 63-67.
6. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Оценки времен релаксации многомаршрутных каталитических реакций. *Хим. физика.* 2014. Т. 33. № 6. С. 18-26.
7. **Кольцов Н.И.** Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та. 2007. 294 с.
8. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Разработка метода решения обратной задачи химической кинетики для каталитических реакций с участием основных веществ в каждой стадии. *Хим. физика.* 2016. Т. 35. № 10. С. 9-15.
9. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Гайдай Н.А., Агафонов Ю.А., Ботавина М.А., Лapidус А.Л.** Исследование адсорбции диоксида углерода на хром и галлий оксидных катализаторах по линейным временам релаксации. *Журн. прикл. хим.* 2016. Т. 89. № 5. С. 582-591.
10. **Кольцов Н.И.** Исследование адсорбции диоксида углерода на хром и галлий оксидных катализаторах по нелинейным временам релаксации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 46-52. DOI: 10.6060/tcct.20186102.5584.
11. **Tekehira K., Ohishi Y., Shishido T., Kawabata T., Takaki K., Zhang Q., Wang Y.** Behavior of active sites on Cr-MCM-41 catalysts during the dehydrogenation of propane with CO₂. *J. Catal.* 2004. V. 224. P. 404-416.
12. **Ostrovskii V.E., Agafonov Yu.A., Gostev B.V., Kadyshevich E.A., Lapidus A.L.** Chemisorption of gases and reaction of propane dehydration at chromic oxide. *Solid Fuel Chem.* 2010. V. 44. N 4. P. 275-286.
13. **Botavina M.A., Evangelisti C., Agafonov Yu.A., Gaidai N.A., Panziera N., Lapidus A.L., Martra G.** CrO_x/SiO₂ catalysts prepared by metal vapour synthesis: physical-chemical characterisation and functional testing in oxidative dehydrogenation of propane. *Chem Eng. J.* 2011. V. 166. P. 1132-1138.
14. **Lapidus A.L., Agafonov Yu.A., Gaidai N.A., Nekrasov N.V., Menshova M.V., Kunusova R.M.** Dehydrogenation of propane in the presence of carbon dioxide over chromium

REFERENCES

1. **Ismagilova A.S., Spivak S.I.** Inverse problems of chemical kinetics, Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing. 2013. 118 p.
2. **Alekseev B.V., Koltsov N.I.** Estimation of nonlinear relaxations of catalytic reactions. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1984. V. 24. N 3-4. P. 309-314.
3. **Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh., Alekseev B.V.** Relaxation, multiplicity and auto-oscillations in the kinetics of catalytic reactions. *Kinetika i Kataliz.* 1995. V. 36. N 1. P. 51-59 (in Russian).
4. **Bykov V.I., Tsybenova S.B.** Nonlinear models of chemical kinetics. M.: Krasand. 2011. 400 p. (in Russian).
5. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Estimates of nonlinear relaxation times of catalytic reactions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 2. P. 63-67 (in Russian).
6. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Estimates of the relaxation times of multi-route catalytic reactions. *Khim. Fizika.* 2014. V. 33. N 6. P. 18-26 (in Russian).
7. **Kol'tsov N.I.** Mathematical modeling of catalytic reactions. Cheboksary: Publishing House of the Chuvash University Press. 2007. 294 p. (in Russian).
8. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Method of solving the inverse problem of chemical kinetics for catalytic reactions in which each step involves main reactants. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2016. V. 10. N 5. P. 753-759.
9. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Gaidai N.A., Agafonov Yu.A., Botavina M.A., Lapidus A.L.** Study of carbon dioxide adsorption on chromium oxide and gallium oxide catalysts on the basis of linear relaxation times. *J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 5. P. 719-726.
10. **Kol'tsov N.I.** Investigation of the adsorption of carbon dioxide on chromium and gallium oxide catalysts by nonlinear relaxation times. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 2. P. 46-52. (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186102.5584.
11. **Tekehira K., Ohishi Y., Shishido T., Kawabata T., Takaki K., Zhang Q., Wang Y.** Behavior of active sites on Cr-MCM-41 catalysts during the dehydrogenation of propane with CO₂. *J. Catal.* 2004. V. 224. P. 404-416.
12. **Ostrovskii V.E., Agafonov Yu.A., Gostev B.V., Kadyshevich E.A., Lapidus A.L.** Chemisorption of gases and reaction of propane dehydration at chromic oxide. *Solid Fuel Chem.* 2010. V. 44. N 4. P. 275-286.
13. **Botavina M.A., Evangelisti C., Agafonov Yu.A., Gaidai N.A., Panziera N., Lapidus A.L., Martra G.** CrO_x/SiO₂ catalysts prepared by metal vapour synthesis: physical-chemical characterisation and functional testing in oxidative dehydrogenation of propane. *Chem. Eng. J.* 2011. V. 166. P. 1132-1138.
14. **Lapidus A.L., Agafonov Yu.A., Gaidai N.A., Nekrasov N.V., Menshova M.V., Kunusova R.M.** Dehydrogenation of propane in the presence of carbon dioxide over chromium

- and gallium oxides. Catalysts Innovative Applications in Petrochemistry and Refining. DGMK Conference October 4–6, 2011. Dresden, Germany. 2011. P. 201-210.
15. **Lapidus A.L., Gaidai N.A., Nekrasov N.V., Agafonov Yu.A., Botavina M.A.** Kinetics of propane dehydrogenation in CO₂ presence over chromium and gallium oxide catalysts based on MCM-41. Reducing the carbon footprint of fuels and petrochemicals. DGMK conference October 8 – 10, 2012. Berlin, Germany. 2012. P. 181-188.
 16. **Лапидус А.Л., Агафонов Ю.А., Гайдай Н.А., Трушин Д.В., Некрасов Н.В.** Влияние введения щелочных промоторов в оксидно-хромовые катализаторы дегидрирования пропана в присутствии CO₂. *Химия твердого топлива*. 2012. № 1. С. 22-31.
 17. **Michorczyk P., Pietrzyk P., Ogonowski J.** Preparation and characterization of SBA-1-supported chromium oxide catalysts for assisted dehydrogenation of propane. *Micropor. Mesopor. Materials*. 2012. V. 161. P. 56-66.
 18. **Агафонов Ю.А., Гайдай Н.А., Лапидус А.Л.** Влияние условий приготовления катализаторов CrO_x/SiO₂ на их эффективность в дегидрировании пропана в присутствии CO₂. *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 2014. № 2. С. 381–388.
 19. **Botavina M.A., Agafonov Yu.A., Gaidai N.A., Groppo E., Cortés Corberán V., Lapidus A., Martra G.** Towards efficient catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane in the presence of CO₂: Cr/SiO₂ systems prepared by direct hydrothermal synthesis. *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P.840-850.
 20. **Atanga M.A., Jawad A., Fitch M., Rownaghi A.A.** Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide. *Appl. Catal. B*. 2018. V. 220. P. 429-445.
15. **Lapidus A.L., Gaidai N.A., Nekrasov N.V., Agafonov Yu.A., Botavina M.A.** Kinetics of propane dehydrogenation in CO₂ presence over chromium and gallium oxide catalysts based on MCM-41. Reducing the carbon footprint of fuels and petrochemicals. DGMK conference October 8 – 10, 2012. Berlin, Germany. 2012. P. 181-188.
 16. **Lapidus. A.L., Agafonov Yu.A., Gaiydaiy N.A., Trushin D.V., Nekrasov N.V.** Effect of introduction of alkaline promoters in oxide-chromium catalysts of propane dehydrogenation in the presence of CO₂. *Khimia Tverdogo Topliva*. 2012. N 1. P. 22-31 (in Russian).
 17. **Michorczyk P., Pietrzyk P., Ogonowski J.** Preparation and characterization of SBA-1-supported chromium oxide catalysts for assisted dehydrogenation of propane. *Micropor. Mesopor. Materials*. 2012. V. 161. P. 56-66.
 18. **Agafonov Yu.A., Gaiydaiy N.A., Lapidus A.L.** Influence of the conditions for the preparation of CrO_x/SiO₂ catalysts on their efficiency in the dehydrogenation of propane in the presence of CO₂. *Izv. Akademii Nauk. Ser. Khim.* 2014. N 2. P. 381–388 (in Russian).
 19. **Botavina M.A., Agafonov Yu.A., Gaidai N.A., Groppo E., Cortés Corberán V., Lapidus A., Martra G.** Towards efficient catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane in the presence of CO₂: Cr/SiO₂ systems prepared by direct hydrothermal synthesis. *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P.840-850.
 20. **Atanga M.A., Jawad A., Fitch M., Rownaghi A.A.** Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide. *Appl. Catal. B*. 2018. V. 220. P. 429-445.

Поступила в редакцию 30.11.2017
Принята к опубликованию 07.06.2018

Received 30.11.2017
Accepted 07.06.2018